

Reference 7 : JP Patent Publication (Kokai) No. 59-093636 A (1984)

Application number: S57-203553

Date of filing: November 11, 1982

Date of publication of application : May 30, 1984

Applicant : AKIRA KISHIMOTO

Inventor : NAOTO WATANABE

Int .Cl.³ : B65D 8/16

B05D 7/14

Title: METALLIC CONTAINER

Summery:

A container provides a lower body 1 and an upper body 2 made from aluminum, wherein wall portions of the bodies 1, 2 is anodized to improve adhesive properties with coating layers 12a, 12b.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—93636

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和59年(1984)5月30日

B 65 D 8/16

6862—3E

B 05 D 7/14

7048—4F

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑮ 塗膜密着性に優れた罐体

鎌倉市常盤937—104

⑯ 特 願 昭57—203553

⑰ 発 明 者 渡辺尚人

⑱ 出 願 昭57(1982)11月22日

横浜市金沢区釜利谷町2639の90

⑲ 発 明 者 堀口誠

⑳ 出 願 人 岸本昭

藤沢市亀井野 1—15—1

横浜市金沢区釜利谷町4439番地の26

㉑ 発 明 者 松林宏

㉒ 代 理 人 弁理士 鈴木郁男

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

塗膜密着性に優れた罐体

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

(1) (A) 水溶性チタン化合物及び水溶性ジルコ

ニウム化合物から成る群より選ばれた化合物の少なくとも1種、及び(B) タンニン物質及び水溶性乃至水分散性有機高分子物質から成る群より選ばれた物質の少なくとも1種を含む混合水溶液で表面処理されたアルミ素材に有機塗膜を形成して成る塗装板を、絞り比1.2以上で絞り加工して成る成形体を、罐体の構成要素として含むことを特徴とする塗装罐体。

3. [発 明 の 詳 細 な 説 明]

本発明は塗料密着性に優れた罐体に関するもので、より詳細には、塗装後、絞り加工あるいは2乃至3回の絞り加工により成形された、塗料密着性に優れたアルミニウム製罐体に関する。

アルミ素材は、絞り加工或いは絞りしどき加工

等の加工が容易な素材であり、またブリキ、T F S (ティン・フリー・スチール) 等 に 比 して 鉄 溶 出 による内容物のフレーバー低下や内容物による硫化黒変等のトラブルもないため、罐詰用罐の用途に広く使用されている。

現在主として使用されているアルミ製罐詰用罐は、アルミ素材を絞りしどき加工に試し、カップ状の有底罐胴の開放端部と罐蓋との間で二重巻締を行つて、ツーピース構成の罐としたもの、或いは塗装アルミ素材を絞り加工に試し、カップ状の有底罐胴の開放端部と罐蓋との間で二重巻締を行つて、ツーピース構成の罐としたもの、さらには塗装アルミ素材をプレス加工に試し、注ぎ口を有する上部体と、カップ状の有底下部体との間で二重巻締を行つたものなどである。通常これらの罐体に用いるアルミ素材には、成形前の原板の状態であるいはカップ状に成形を行なつた後に、アルミ素材と塗料との塗着性を向上させるとともに耐腐食性を向上させる目的で、何らかの表面処理が施されている。従来知られているアルミ素材の表

面処理法としては、陽極酸化処理、リン酸クロム酸処理、クロメート処理、リン酸処理あるいはペーマイト処理等があるが、これらの処理被膜は固く脆い性質がある為、塗装アルミ素材を絞り加工、再絞り加工、或いはそれ以上の絞り加工に賦す用途に用いた場合には、加工により表面被膜にクラックが生じ塗料密着性が低下する傾向にあり、極端な場合には塗膜の剝離を生じる。その上絞り加工によりクラックが生じて、素地アルミが露出している部分は、表面処理被膜が正常である部分と比較して、水性の内容物と接触した場合の接着強度の経時的劣化が極端に劣ることになる。またこれらの表面処理に於ては、酸、アルカリ、あるいは六価クロムを含む処理液を使用している為、廃水による環境汚染等の問題を生じる。

また従来用いられている二重巻縮を行なつた罐体に於いては、密封部の耐圧性の点でも、アルミ素材の材料節約の点でも大きな制約を受ける。即ち、二重巻縮による継目においては、継目に加わる荷重によつて継目を構成する素材が先に変形し、

この変形によつて継目で漏洩や継目の破裂が比較的小さな荷重で生ずるようになる。これを防止するためには素材自体の厚みをかなり大きくとらなければならない。また、包装容器においては、経荷性の見地からも、容器軽量化の見地からも、用いる金属素材を薄肉化することが常に要求されているが、容器胴壁を薄肉化する場合には、二重巻縮工程或いはフランジ加工等の準備工程において、容器軸方向に加わる荷重によつて座屈を生じやすいという問題がある。

アルミ素材の絞り加工或いは絞り-しごき加工で形成されたカップ状の上部体と下部体とを、円周状の開放端部において接着剤によりラップ接合して、周状の側面継目を形成して成るビン状の金属製容器においては、継目を形成する素材が著しく薄い場合にも、素材の厚みに無関係な継目の剪断強度を耐えることが可能であり、また巻縮工程が不要であるため、座屈の恐れなしに容器側壁を薄肉化できるという利点を有している。

しかしながら、この種の周状側面継目を備えた

ビン状容器においては、全周にわたつて機械的な固定がなく、容器内外の圧力差が剪断力として継目に作用することから、如何に強固な接合を継目に導入するかが重要な問題となる。

金属素材を接着剤で接合する際に普通に用いられている方法は、金属素材表面に保護塗膜をも兼ねた接着プライマーを施し、この接着プライマーを介してホットメルト接着剤等の接着剤で接合を行うことから成る。この場合、接着力の上で一番問題となる部分は、金属素材と接着プライマーとの界面であり、例えば塗装アルミ素材を絞り加工に賦した場合には、絞り比が高くなるにつれてアルミ素材とプライマー塗膜との密着性が急激に低下することが認められる。また絞り加工後のアルミ素材と接着プライマーとの密着性は水浸漬状態で経時的に低下する傾向がある。

従つて本発明の目的は、絞り加工後のアルミ素材と塗膜との密着性が顕著に改善された罐体を提供するにある。

本発明の他の目的は、アルミ処理の際に生ずる、

廃液による環境汚染等の問題を回避することにある。

本発明の更に他の目的は接着剤の継目部が塗装アルミ素材の絞り加工で形成されているながら、この継目におけるアルミ素材とプライマー塗膜との密着性が優れたレベルに維持されるアルミ製接着罐を提供するにある。

本発明の更に他の目的は、下部体及び上部体の各々が塗装アルミカップ状成形体から成り且つ該下部体と上部体とはそれらの開放端部同志で接着剤を介して重ね合せ接合されて周状側面継目を形成しているアルミ製容器であつて、この継目の接着性、密封性及び耐腐食性の顕著に向上した容器を提供するにある。

上記本発明の目的は、(A) 水溶性チタン化合物及び水溶性ジルコニウム化合物から成る群より選ばれた化合物の少なくとも1種、及び(B) タンニン物質及び水溶性乃至水分散性有機高分子物質から成る群より選ばれた物質の少なくとも1種を含む混合水溶液で表面処理されたアルミ素材に

有機塗膜を形成して成る塗装板を、絞り比1.2以上で絞り加工して成る成形体を、罐体の構成要素として含むことを特徴とする塗装罐体により達成される。

本発明を、周状側面継目を備えた接着罐の場合を例として、以下添付図面に基づき詳細に説明するが本発明は上記接着罐に限定されない。

ビン状の金属製容器の一例を示す第1乃至3図においてこのビン、例えば塗装アルミ素材製の無継目カップ状成形体から成る下部体1と、塗装アルミ素材製の無継目カップ状成形体から成る上部体2とから成っており、これらのカップ状成形体は、開放端部3と開放端部4とが重ね合せ接合されて、周状の側面継目5を形成することにより容器の形に一体化されている。

この具体例において、下部体1は塗装アルミ素材の絞り加工で形成された側壁部6と底部7とから成るカップであり、上部体2も塗装アルミ素材の絞り成形で形成された側壁部8と上壁9とから成るカップである。下部体1の側壁6と上部体2

の側壁8とはほぼ同じ径を有しておりこの具体例では、それらの高さもほぼ同じであつて、継目5は容器のほぼ中間の高さに位置している。また上部体2の上壁9は上に凸のテーパ面をなしており、その中央には内容物の充填用乃至は取出し用の注ぎ口10が形成されている。かくして、上部体2は所謂ビンの肩、首及び胴の半分形で下部体上に接合されていることが明らかであろう。

第1図に示す具体例では、下部体1の開放端部3はそれに近接した部分でのネックイン加工により、それ以外の胴壁部に比して小径となるように絞られており、より大径の上部体開放端部4内に嵌挿される。第3図に拡大して示す通り、下部体及び上部体を構成する塗装アルミ素材は、表面処理アルミニウム基質11とその表面に施された接着プライマー兼保護層としての塗膜12a、12bとから成っている。下部体開放端部3の外周と上部体開放端部4の内面との間には接着剤層13が設けられ、下部体と上部体との接合、固着が行われている。接着剤13の一部は継目5からはみ

出して、継目の内側に位置するアルミ素材切断端縁14に対する被覆層15を形成していることが、耐腐食性の点で望ましい。

本発明に於ては、この表面処理アルミ素材としてそれ自体公知の手段により脱脂、洗滌を行なつた後(A)水溶性チタン化合物及び水溶性ジルコニウム化合物から成る群より選ばれた化合物の少なくとも1種及び(B)タンニン物質及び水溶性乃至水分散性有機高分子物質から成る群より選ばれた物質の少なくとも1種を含有する混合液で処理されたアルミ素材を使用する。本発明に用いる、表面処理液は2群から選ばれた成分を含有する水溶液であり、一方の成分(A)は水溶性チタン化合物及び水溶性ジルコニウム化合物からなる群から選ばれ、他方の成分(B)は1種又は2種以上のタンニン物質、1種又は2種以上の有機高分子物質又はその両者の群から選ばれる。有機高分子物質は水溶性又は水分散性のものが使用される。

成分(A)の水溶性チタン化合物の例はチタンふつ化水素酸およびそのNa、K又はアンモニウム

塩、および硫酸チタン等であり、水溶性ジルコニウム化合物の例はジルコンふつ化水素酸およびそのNa、K、又はアンモニウム塩およびアンモニウムジルコニウムカーボネート等である。

上記チタン化合物及びジルコニウム化合物は合計で水溶液1ℓ当たり0.01~5g(金属換算)、好ましくは0.02~4gの量で使用される。

成分(B)のタンニン物質はタンニン又はタンニン酸を意味し、その例はケブラチヨ、デブジト、支那産タンニン、トルコ産タンニン、ハマメリタンニン酸、ケブリン酸、スマツクタンニン、五倍子タンニン及びエラグ酸タンニン等である。

成分(B)の有機高分子化合物の例はアクリル酸およびそのメチル、エチル、ブチルエステル等のエステル類の重合体又は共重合体、メタクリル酸およびそのメチル、エチル、ブチルエステル等のエステル類の重合体又は共重合体、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸のアルカリ金属およびアンモニウム塩又はアクリルアミドのようなアクリル重合体又は共重合体；アルギン酸ソーダ；ポリ

ビニルピロリジン；ポリビニルアルコール；ポリビニルメチルエーテル及びエチレン-アクリル酸共重合体等であり、好ましい例は上記アクリル共重合体の分散液又はラテックスである。

成分(B)の化合物の使用量は、タンニン物質及び有機高分子物質はそれぞれ、水溶液1ℓ当たり15g以下、好ましくは10g以下、両者の合計で少くとも0.1g以上、好ましくは0.3g以上である。

以上例示した如き処理液は、ロールコーター、スプレー又は浸漬後絞りロールを通過させる方法等によりアルミニウム又はアルミニウム合金表面上に塗布される。塗布量はウェット膜の重量として1~20g/m²、好ましくは3~15g/m²である。

塗布後、熱風乾燥その他任意の公知乾燥方法により水分を蒸発させて乾燥させる。

ウェット膜の重量が1g/m²以下では、金属表面を完全に被覆することが困難であり、一方20g/m²以上の塗布は、不必要であつてかえつて塗布液が流れてムラを生じることがあり、又、過大

性又は水分散性有機高分子物質を含む為、アルミ素材及び塗膜との密着性に優れており、いわゆる接着層として機能するばかりでなく、陽極酸化被膜、リン酸クロム酸被膜、リン酸被膜及びペーナイト被膜等の他のアルミ処理被膜と比較して、収縮性質を有している為、過酷な絞り加工を受けた場合でもクラックが生じ難く、その結果として優れた塗膜密着性を維持するとともに、クラック発生に伴う、水性の内容物との接触による接着力の経時的劣化の問題も生ずる事はない。

本発明の表面処理アルミ素材を絞り加工した後形成される上記接着層を製造するには、上述した表面処理アルミを使用し、その表面にプライマー塗膜を設けるという点を除けば、それ自体公知の手段が採用される。

接着プライマーとしては、上記表面処理アルミ素材とホットメルト接着剤との両方に対して接着性と密着性を示す塗料、一般的に言つて水酸基、エーテル基、カルボキシル基、エポキシ基等の活性基を10乃至2000ミリモル/100g樹脂

な乾燥設備を要することになる。

本発明の方法により処理されるに適するアルミニウム又はアルミニウム合金については格別の制限はなく、JIS H 4000に規格されているアルミニウム及びアルミニウム合金はすべて使用できる。

本発明によれば、上記表面処理アルミ素材を、上述した接着層の製造に用いることにより極めて多くの利点が達成される。即ち、この表面処理アルミ素材は、絞り加工による塗膜密着性の低下が極めて少なく、塗膜との密着力が高いレベルに維持される為、このアルミ素材を用いると優れた接着強度を有し、しかも耐食性に優れた継目の形成が可能となるばかりではなく、水性の内容物と長期間にわたつて接触した場合でも接着強度の経時劣化が少なく優れた密封能を長期間維持することが可能であり、更に表面処理の実施に伴う腐液処理の問題も回避できるという利点が達成される。

本発明によりアルミ素材表面に形成される被膜は、それ自体にタンニン物質及び/あるいは水溶

の濃度、特に20乃至1500ミリモル/100g樹脂の濃度で含有する熱可塑性樹脂或いは熱硬化性樹脂が使用される。その適当な例は、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体塗料、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体部分ケン化物塗料、塩化ビニル-酢酸ビニル-アクリル酸共重合体塗料等のビニル系塗料；上記ビニル系塗料に塩化ビニル樹脂を分散させて成るオルガノゾル塗料；エポキシ樹脂変性ビニル系塗料；熱可塑性ポリエステル塗料；アクリル系塗料；エポキシ変性アクリル系塗料；ウレタン変性アクリル系塗料；エポキシ-フェノール系塗料、エポキシ-アミノ樹脂系塗料、アルキッド系塗料、熱硬化型ポリエステル系塗料の1種または2種以上から成る塗料である。

これらの塗料は、表面処理アルミの表面に、固形分として0.5乃至30g/m²、特に1乃至20g/m²の量で塗布し、焼付けて塗装アルミ素材とする。

この塗装素材を、プレス型、絞りポンチと絞りダイスとの組合せ等を用いて、1段或いは多段の

絞り成形に付し、前に説明した絞りカップに成形する。この絞り加工の操作や条件は、それ自体公知のものであり、それ自体公知の条件で行うことができる。

加工に付する塗装アルミ素材の素板厚は、容器の最終寸法や素材の種類によつても相違するが、一般に0.15乃至0.5mm、特に0.2乃至0.35mmの範囲にあるのが望ましい。

カップ状成形体の接合に使用する接着剤としては、それ自体公知のホットメルト接着剤の任意のものが使用される。適当な例は、これに限定されるものでないが、重要な順に、ポリエステル、ポリアミド、アイオノマー（イオン架橋オレフィン共重合体）、酸変性ポリオレフィン類、ビニルエステル系共重合体、コポリカーボネート等である。

用い得るポリエステルの適当な例は、高分子量のコポリエステル、特に二塩基酸成分としてテレフタル酸単位及び他の二塩基酸単位を含有し且つジオール成分としてテトラメチレングリコール単位を含有する高分子ポリエステル、及び／又は

二塩基酸成分としてベンゼンジカルボン酸単位を含有し、且つジオール成分としてテトラメチレングリコール単位と他のジオール単位とを含有する高分子量コポリエステルであり、具体的には、

ポリテトラメチレン・テレフタレート／イソフタレート、

ポリテトラメチレン・テレフタレート／イソフタレート／アジペート、

ポリテトラメチレン・テレフタレート／アジペート、

ポリテトラメチレン・テレフタレート／セバート、

ポリテトラメチレン／エチレン・テレフタレート、

ポリテトラメチレン／ポリオキシエチレン・テレフタレート、

ポリテトラメチレン／ポリオキシエチレン・テレフタレート／イソフタレート

等が挙げられる。

これらのコポリエステルは単独で使用される他

に、複数種のブレンド物としても使用され、更にポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー、エチレン酢酸ビニル共重合体、変性ポリプロピレン等のポリオレフィン系の樹脂を一部ブレンドして用いる場合もある。

また、適当なポリアミド系接着剤の例は、炭素数100個当りのアミド基の数が4乃至12の範囲にある少なくとも1種のナイロン類であり、より具体的には、ポリ- ω -アミノデカン酸、ポリ- ω -アミノウンデカン酸、ポリ- ω -アミノドデカン酸、ポリ- ω -アミノトリデカン酸、ポリデカメチレンセバカミド、ポリデカメチレンドデカミド、ポリデカメチレントリデカミド、ポリドデカメチレンアジバミド、ポリドデカメチレンセバカミド、ポリドデカメチレンドデカミド、ポリドデカメチレントリデカミド、ポリトリデカメチレンアジバミド、ポリトリデカメチレンセバカミド、ポリトリデカメチレンドデカミド、ポリトリデカメチレントリデカミド、ポリヘキサメチレンアゼラミド、ポリデカメチレンアゼラミド、ポリ

ドデカメチレンアゼラミド、ポリトリデカメチレンアゼラミド等が挙げられる。

これら等のポリアミドは2種以上のブレンド物でも、或いは各単量体の組合せから成るコポリアミドの形でも、更にこれらを組合せブレンド物の形でも使用できる。用いるポリアミドは少量であればダイマー酸等の異種成分で変性されていてもよい。

アイオノマーとしては、オレフィン類と不飽和カルボン酸、或いは更に他のビニルモノマーとの共重合体をアルカリ金属、アルカリ土類金属、或いは有機塩基で中和して得られる樹脂例えば、米国デュポン社から市販されているサーリン類が使用される。

更に、ポリエチレン、ポリプロピレン、結晶性エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン類に、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のエチレン系不飽和カルボン酸や、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のエチレン系不飽和カルボン酸でグラフト重合させて成る酸変性ポリオレ

フィンを使用し得る。更にビニルエステル系共重合体として、ビニルエステルとオレフィン類又は他のビニルモノマーとの共重合体或いはその部分ケン化物、例えば、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体部分ケン化物、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体を使用し得る。

本発明に用いる熱可塑性樹脂は十分に高分子量であるべきであり、一般に6,000以上、特に19,000乃至500,000の数平均分子量を有することが望ましい。また、この樹脂は、熱融着性や熱接着操作の容易性を見地から、80乃至280℃、特に90乃至240℃の軟化点（融点）を有することが望ましい。

これらの樹脂は所望に応じて、それ自体周知の配合剤、例えば充填剤、更には紫外線吸収剤、安定剤、滑剤、酸化防止剤、顔料、染料、帯電防止剤等を公知の処方に従つて配合することができる。

本発明において、接着剤は、カップの接合すべき開放端縁部に、カップ相互の嵌合に先立つて施す。この接着剤層は、樹脂層の厚みが10乃至

200 μ m、特に20乃至150 μ mとなるように施すのがよく、且つ重ね合せ接合部の巾、即ちラップ巾が1乃至30mm、特に2乃至20mmとなるように施すのがよい。

接着剤樹脂は、種々の形態、例えばフィルム、粉体、スラリー、溶液、プラスチック乃至はエマルジョンの形で所望とするカップの部分に施すことができ、特に上記接着剤は、取扱い及び塗布操作が容易で、乾燥等の操作が容易なフィルムの形で施用できることも有利な点である。

接着剤の施用は、接着剤の形態に応じて、ラミネート、押出（エクストルド）、静電粉体塗装、電着塗装、スプレーコート、ノズル吐出、ディップコート、ロールコート、ブラッシング（刷毛塗り）等の塗布方式を採用できる。

金属素材の接合すべき部分に前記塗料が施されているので、この塗料は接着剤に対してプライマーとして作用し、望ましい接着性が得られる。

カップの円周状開放端部を重ね合せ接合する場合には、継目の内側に必然的に金属素材のカット

エッジが露出する。このカットエッジを、カップの嵌合に先立つて、接着剤テープで包み込み或いは接着剤の粉末、スラリー、溶液をこのカットエッジに施して、カットエッジの保護を行うこともできる。

接着剤は、継目の内側或いは外側となるカップ開放端縁部の外面或いは内面に施すことができ、また両面に施すこともできる。

接着剤を施したカップに他方のカップを嵌合させ、次いで重ね合せ部に存在する接着剤を溶融させ、必要により継目を冷却して継目を形成させる。重ね合せ部の加熱は、高周波誘導加熱、赤外線加熱、熱風加熱、加熱体からの伝熱加熱等によりことができ、また継目の冷却は放冷、空冷、水冷等の任意の操作により行うことができる。

この際、継目の外方となる開放端部と継目の内方となる開放端部との間で接着剤層が圧接挾持される状態で接着剤の溶融を行うことが、気密性及び接着力に優れた継目を形成させる上で有利であり、一般に、周状の重ね合せ接合を形成する両開

放端部の内、内側に位置するものの外径を D_I 、外側に位置するものの内径を D_O 、両者の間に介在させる接着剤層の厚みを d_A としたとき、下記不等式

$$D_O - D_I < 2d_A$$

が成立するようにこれらの諸寸法を選び且つ接着後の接着剤の厚みが10乃至150 μ m 特に10乃至100 μ m となるようにするのが望ましい。

また、カップの嵌合に際しては、外側に位置する開放端部を加熱による膨脹させておくと嵌込みが容易である。

本発明は、塗装アルミ素材を絞り成形した後、周状側面継目を形成して成る接着罐の用途に特に有用であるが、絞り加工による塗膜密着性の低下傾向が少ない事、及び表面処理に伴う廃液処理の問題が回避できる事から考えて、通常の絞り加工、再絞り加工、或いはそれ以上の絞り加工により、有底カップ状罐胴を形成した後、天蓋を巻締めて形成される罐体に用いても有用であり、その加工度が大きい罐体、即ち絞り比1.2以上の加工を受

けた罐体、特に絞り比1.6以上の加工を受けた罐体に用いると特に有用である。

本発明を次の例で説明する。

以下の実施例1乃至7及び比較例1乃至6においては、下記アルミ素材の塗料密着性評価方法1乃至2、及び金属製容器評価方法1乃至6に従い諸性能の評価を行い、実施例8においては金属製容器評価方法7乃至8に従い評価した。

アルミ素材の塗料密着性評価方法

1. 平板の塗料密着性

所定の表面処理を行つたアルミ素材に、変性ビニル塗料を内外面の塗膜量が、それぞれ 90 mg/dm^2 、 40 mg/dm^2 となるように塗布、焼付を行なう。この塗装アルミ素材を幅5mm、長さ10cmに切断し試験片とした後、2枚の試験片の内面側と外面側をコポリエステルフィルムを介して加熱接着し、接着試験片とする。次いで、この接着試験片のTピール強度を引張試験機により測定し表面処理アルミ素材の平板での塗料密着性を評価する。試験数10の算術平均値で示す。

平均値で示す。

2. 経時容器の接着強度

容器内に所定の内容品を通常の条件で充填後、所定の方法により密封した後、必要に応じて加熱殺菌を行う。その後室温にて1年間貯蔵した容器を開封し、水洗、乾燥後接着部を5mm幅に切り出し、引張試験機にてTピールを行い、その時の強度を測定する。試験数10の算術平均値で示す。

3. 経時漏洩

2で示した経時容器の漏洩の有無を容器内圧の測定により判定する。試験数を100とし、漏洩率で示す。

4. デンテイング試験

容器内に所定の内容品を通常の条件で充填後、所定の方法により密封した後、必要に応じて加熱殺菌を行なう。次に容器全体の温度が2℃になるまで冷却する。次いで、図4に示すように、水平方向に対して22.5度の角度で傾斜した金属製容器(B)の接合部へ、重さ4kgの錘(A)を6mmの高さから自然落下させる。この金属製容器を室温で

2. 絞り加工後の塗料密着性

1と同様に塗装したアルミ素材を、プレス加工により総絞り比2.6のカップ状に成形する。このカップ状成形体から、中心の絞り比がそれぞれ1.2, 1.6, 2.0, 2.5となる部分について、カップ状成形体の高さ方向に幅5mm、カップ状成形体の円周方向に長さ10cmの試験片を切り出す。次いで、それぞれの絞り比を有する2枚の試験片の内面側と外面側をコポリエステルフィルムを介して加熱接着し、接着試験片とする。次いでこの接着試験片のTピール強度を引張試験機により測定し、表面処理アルミ素材の絞り加工後の塗料密着性を評価する。それぞれの絞り比で、試験数10の算術平均値で示す。

金属製容器評価方法

1. 空容器の接着強度

内容品を充填していない空容器から、接着部を5mm幅に切り出し、引張試験機にてTピールを行い、その時の強度を測定する。この試験により接着後の塗料密着性を評価する。試験数10の算術

2日間貯蔵した後、漏洩の有無を容器内圧の測定により判定する。試験数を100とし、漏洩率で示す。

5. 容器の内面状態

2で示した経時容器の内面錆の発生状態、塗膜の変化等を視覚に依り評価する。

6. 溶出アルミ

2で示した経時容器内の内容品について、溶出アルミ(mg)/内容品(1,000g)を原子吸光法により測定する。試験数10の算術平均値で示す。

7. 罐の内面状態

罐体に内容品を通常の充填条件で充填後、天蓋を二重巻締めした後、通常の条件により加熱殺菌を行なう。その後、常温で1年間貯蔵した罐を開罐し、水洗、乾燥後、罐内面の錆の発生状態、塗膜の変化等を視覚に依り評価する。

8. 罐内真空度

7で示した経時罐の罐内真空度を測定する。試験数10の算術平均値で示す。

実施例 1.

板厚0.23mmのアルミ板(材質:3004, 調質:H19)を常法により、脱脂、水洗した後、下記組成の表面処理液をウェット塗布量が7g/m²になるようにロールで塗布し、150℃で5秒間加熱乾燥した。表面処理液の組成は次のとおりであつた。

| | |
|------------------------------------|---------|
| ジルコンふつ化カリウム | 2.5g |
| ポリアクリル酸水溶液(平均分子量50000, 不揮発成分25wt%) | 6g |
| タンニン酸(五倍子タンニン) | 0.5g |
| 脱イオン水 | 1L(仕上量) |

このアルミ素材の平板及び絞り加工後の塗料密着性を、アルミ素材の塗料密着性評価方法1乃至2により評価した。結果を表1に示す。

次いで、このアルミ板の内外面に変性ビニル系塗料をそれぞれ、全体の塗膜量が90mg/dm²、40mg/dm²となるように塗布、焼付を行なつた後に、250mmの径の円板に打抜き、通常のプレス加工による成形を施し、接合部端縁の内径が110.6mmで中心部に直径30mmの注ぎ口を有す

る上部体を作製した。

一方同じ塗装板より250mmの径の円板を打抜き、プレス加工により成形を行なつて接合部端縁の外径が110.6mmの下部体を作製した。

この下部体の端縁部全周にわたつて、その外面側約5.5mm巾、内面側約1.5mm巾で以下のように接着剤を塗布した。すなわち、コポリエステルから成るフィルムで、膜厚80μm、巾7mmのものを、あらかじめ高周波加熱した下部体外面端縁部全周にわたり、約1.5mmはみ出るように貼着し、しかる後、再度端縁を高周波加熱しながらこのはみ出し部分をロールにより折り返して内面側に貼着させ、端縁部が接着剤により被覆された下部体を作製した。

この様に得られた、上部体と接着剤を塗布した下部体とを嵌合し、嵌合部を高周波加熱して接着剤を溶融した後冷却固化させて、上部体と下部体を接合した容量約2Lの金属製容器を作成した。この容器の接合部の絞り比は、上部体、下部体とも2.20乃至2.23であつた。

次いで、この金属製容器内にそれぞれビール、合成炭酸飲料を冷間充填し、注ぎ口を打栓した。次いで、ビールを充填した金属製容器については、パストライザーを用いて62℃で加温殺菌し、合成炭酸飲料を充填した金属製容器については、キヤンウォーマーを用いて42℃で加温殺菌した。

次いで、前記金属製容器評価方法1～6に従い、これらの金属製容器の諸性能の評価を行つた。結果を表2に示す。

実施例 2.

表面処理液の組成を、

| | |
|------------------------------------|---------|
| チタンふつ化ナトリウム | 4g |
| タンニン酸(五倍子タンニン) | 0.3g |
| ポリアクリル酸水溶液(平均分子量60000, 不揮発成分25wt%) | 7g |
| 脱イオン水 | 1L(仕上量) |

に変更する以外は実施例1と同様にして表1乃至2に示す結果を得た。

実施例 3.

表面処理液の組成を、

| | |
|------------------------------------|---------|
| ジルコンふつ化アンモニウム | 2g |
| チタンふつ化アンモニウム | 1g |
| ポリアクリル酸水溶液(平均分子量60000, 不揮発成分25wt%) | 5g |
| 脱イオン水 | 1L(仕上量) |

に変更する以外は実施例1と同様にして表1乃至2に示す結果を得た。

実施例 4.

表面処理液の組成を、

| | |
|----------------|---------|
| ジルコンふつ化カリウム | 0.6g |
| チタンふつ化カリウム | 0.6g |
| タンニン酸(五倍子タンニン) | 1.5g |
| 硫酸 | 0.03g |
| 脱イオン水 | 1L(仕上量) |

に変更する以外は実施例1と同様にして表1乃至2に示す結果を得た。

実施例 5.

表面処理液の組成を、

| | |
|----------------|------|
| ジルコンふつ化ナトリウム | 2g |
| タンニン酸(五倍子タンニン) | 1.5g |

リン酸アルミニウム 5g

脱イオン水 1ℓ(仕上量)

に変更する以外は実施例1と同様にして表1乃至2に示す結果を得た。

比較例 1.

タンニン酸(五倍子タンニン)1.5gを1ℓの脱イオン水に溶解して表面処理液とする以外は実施例1と同様にして、表1乃至2に示す結果を得た。

比較例 2.

ポリアクリル酸水溶液(平均分子量60,000不揮発成分25wt%)7gを1ℓの脱イオン水に溶解して、表面処理液とする以外は実施例1と同様にして表1乃至2に示す結果を得た。

比較例 3.

表面処理液の組成を、

チタンふつ化カリウム 0.6g

ジルコンふつ化カリウム 0.6g

脱イオン水 1ℓ(仕上量)

に変更する以外は実施例1と同様にして表1乃至

表1乃至2に示す結果を得た。

実施例 6.

表面処理を行なうアルミ板の材質を5052に変更する以外は実施例1と同様にして表1乃至2に示す結果を得た。

実施例 7.

表面処理を行なうアルミ板の材質を5082に変更する以外は実施例1と同様にして表1乃至2に示す結果を得た。

実施例 8.

板厚0.26mmのアルミ板(材質:5052, 調質:H26)を、常法により脱脂、水洗した後、実施例1に示す表面処理液をウェット塗布量が、 $7g/m^2$ になるようにロールで塗布し、150℃で5秒間加熱乾燥した。次いで、この表面処理アルミ板の内外面に、変性ビニル系塗料をそれぞれ全体の塗膜量が、 $120mg/dm^2$ 、 $60mg/dm^2$ となるように塗布、焼付けを行なった後に、158mmの径の円板に打抜き通常の絞り加工、再絞り加工及び再再絞り加工を施し、内径52mmの再絞

2に示す結果を得た。

比較例 4.

表面処理液による表面処理を行わない以外は実施例1と同様にして表1乃至2に示す結果を得た。

比較例 5.

板厚0.23mmのアルミ板(材質:3004, 調質:H19)を脱脂、水洗した後下記処理浴を用いて、60℃で50秒間、りん酸クロム酸処理をし水洗、乾燥する以外は、実施例1と同様にして表1乃至2に示す結果を得た。

無水クロム酸 5g

りん酸(75%) 20g

ふつ化ナトリウム 3g

脱イオン水 1ℓ(仕上量)

比較例 6.

板厚0.23mmのアルミ板(材質:3004, 調質:H19)を脱脂、水洗した後、0.4wt%のトリエタノールアミンを含有する脱イオン水中に、100℃で45秒間浸漬して、ペーマイト処理をし、水洗、乾燥する以外は実施例1と同様にして

り纏を成形した後フランジ加工を施した。この時の総絞り比は、3.04であつた。

次いでこの罐体にサケ水煮を常法により充填し、天蓋を二重巻締した後、118℃で60分間加熱殺菌した。

次いで前記金属製容器評価法7乃至8に従い、この金属製容器の諸性能を評価した。

その結果、罐内面の錆の発生、塗膜の剥離等は全く無く、また罐内真空度も、 $28cmHg$ であり、良好な結果が得られた。

表 1 アルミ素材の塗料密着性評価結果

| | 接着試験片の接着強度 (Kg/5mm) | | | | |
|-------|---------------------|------------|------------|------------|------------|
| | 平板 | 絞り比 1.2 | 絞り比 1.6 | 絞り比 2.0 | 絞り比 2.5 |
| 実施例 1 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 4.9 | 4.6 |
| ・ 2 | 5.0 | 4.9 | 5.0 | 4.7 | 4.5 |
| ・ 3 | 5.2 | 5.1 | 5.0 | 4.9 | 4.5 |
| ・ 4 | 5.1 | 5.1 | 5.1 | 5.0 | 4.7 |
| ・ 5 | 5.1 | 5.1 | 5.0 | 4.8 | 4.5 |
| 比較例 1 | 3.8 | 3.3 | 2.8 | 1.9 | 0.5 |
| ・ 2 | 3.6 | 3.2 | 2.9 | 2.0 | 0.6 |
| ・ 3 | 3.7 | 3.2 | 2.8 | 1.9 | 0.5 |
| ・ 4 | 3.6 | 3.0 | 2.6 | 1.7 | 0.2 |
| ・ 5 | 5.8 | 4.9 | 4.0 | 3.7 | 2.0 |
| ・ 6 | 4.0 | 3.4 | 2.9 | 2.4 | 0.8 |
| 実施例 6 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.6 | 4.3 |
| ・ 7 | 4.9 | 4.9 | 4.8 | 4.7 | 4.5 |

表 2 金属製容器評価結果

| | 試 験 結 果 | | | | | | | | | | |
|-------|--------------------------------|---------------------------|--------------|--------------------------|---------------|----------------|---------------------------|--------------|--------------------------|---------------|----------------|
| | 空 容 器 の 接着強度 (Kg/5mm) | 内 容 品 : ビ ー ル | | | | | 内 容 品 : 合成炭酸飲料 | | | | |
| | | 経時容器の 接着強度 (Kg/5mm) | 経時漏洩率 (%) | デンテイング による腐蝕 率 (%) | 経時容器の 内面状態 | 溶出アルミ (ppm) | 経時容器の 接着強度 (Kg/5mm) | 経時漏洩率 (%) | デンテイング による腐蝕 率 (%) | 経時容器の 内面状態 | 溶出アルミ (ppm) |
| 実施例 1 | 4.8 | 3.9 | 0 | 0 | 異常なし | 0.1 | 3.9 | 0 | 0 | 異常なし | 0.3 |
| ・ 2 | 4.6 | 3.8 | 0 | 0 | ・ | 0.1 | 3.8 | 0 | 0 | ・ | 0.2 |
| ・ 3 | 4.7 | 3.8 | 0 | 0 | ・ | 0.1 | 3.6 | 0 | 0 | ・ | 0.2 |
| ・ 4 | 5.0 | 3.7 | 0 | 0 | ・ | 0.1 | 3.6 | 0 | 0 | ・ | 0.2 |
| ・ 5 | 4.6 | 3.8 | 0 | 0 | ・ | 0.1 | 3.6 | 0 | 0 | ・ | 0.3 |
| 比較例 1 | 1.5 | 0.1 | 3.9 | 2.8 | 白色錆発生 | 1.8 | 0.1 | 4.1 | 3.9 | 白色錆発生 | 7.6 |
| ・ 2 | 1.7 | 0.1 | 3.6 | 4.4 | ・ | 1.0 | 0.1 | 3.8 | 5.0 | ・ | 4.7 |
| ・ 3 | 1.3 | 0 | 5.4 | 7.2 | ・ | 1.1 | 0 | 5.7 | 6.5 | ・ | 4.3 |
| ・ 4 | 1.3 | 0 | 6.3 | 8.4 | ・ | 2.4 | 0 | 6.8 | 7.9 | ・ | 10.6 |
| ・ 5 | 3.3 | 2.3 | 0 | 0 | 異常なし | 0.3 | 2.2 | 0 | 0 | 異常なし | 0.9 |
| ・ 6 | 1.9 | 0.5 | 2 | 2 | ・ | 0.8 | 0.4 | 5 | 8 | 白色錆点在 | 1.9 |
| 実施例 6 | 4.5 | 3.5 | 0 | 0 | ・ | 0.1 | 3.3 | 0 | 0 | 異常なし | 0.3 |
| ・ 7 | 4.6 | 3.6 | 0 | 0 | ・ | 0.1 | 3.6 | 0 | 0 | ・ | 0.4 |

実施例 1 乃至 5 及び比較例 1 乃至 4 及び 6 から本発明の範囲内にあるアルミ素材、即ち、水溶性チタン化合物、水溶性ジルコニウム化合物またはそれらの両者と、タンニン酸、水溶性有機高分子化合物またはそれらの両者を含む表面処理液を塗布したアルミ素材は、タンニン物質単独、水溶性有機高分子物質単独及び水溶性チタン化合物と水溶性ジルコニウム化合物の両方を含む表面処理液を塗布したアルミ素材、無処理のアルミ素材、及びベーマイト処理を施したアルミ素材と比較して、平板での塗料密着性、絞り加工後の塗料密着性及び耐食性ともに優れていることがわかる。また実施例 1 乃至 5 と比較例 5 のアルミ素材の塗料密着性評価結果から本発明の範囲内にあるアルミ素材は、リン酸クロム酸処理を施したアルミ素材と比較して、平板での塗料密着性は若干劣っているが、絞り加工による塗料密着性の低下傾向が極端に少なく、絞り比 1.2 の絞り加工を受けた場合にはリン酸クロム酸処理を施したアルミ素材と同等の塗料密着性を有し、絞り比 1.6 以上の絞

り加工を受けた場合にはリン酸クロム酸処理を施したアルミ素材より優れた塗料密着性を有することがわかる。また実施例 1 乃至 5 と比較例 5 の金属製容器評価結果から本発明の範囲内にあるアルミ素材はリン酸クロム酸処理を施したアルミ素材と比較して、絞り加工後の塗料密着性及び耐食性が若干優れていることがわかる。

更に実施例 6 乃至 7 から本発明は各種アルミニウム材質に適用可能であることがわかる。

また実施例 8 から本発明の用途は周状接合部を有する金属容器に限定されず、加工度の大きい緻再絞り織に使用しても優れた性能を有する事がわかる。

以上の結果から本発明の範囲内にあるアルミ素材は、塗装後絞り比 1.2 以上の絞り加工を施す用途に使用した場合に有用であり、特に塗装後絞り比 1.6 以上の絞り加工を施す用途に使用した場合に特に有用であることがわかる。

4. [図面の簡単な説明]

第 1 図は、本発明の周状接合部を有する金属製

容器の上部体と下部体とを夫々別個に示す断面図、

第 2 図は、上部体と下部体とを重ね合わせ接合して成る本発明の周状接合部を有する金属製容器の断面図、

第 3 図は、第 2 図における接合部断面の拡大図であつて、

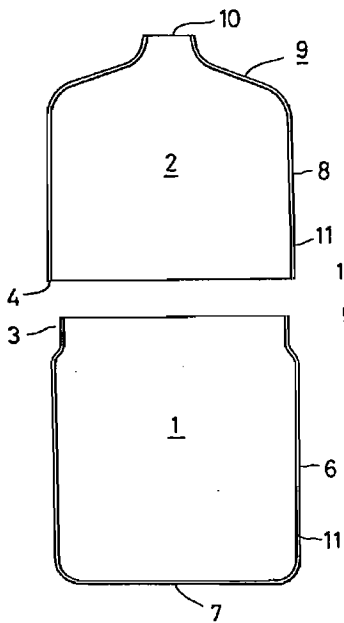
第 4 図は、デンテイングテストの概略を示す図である。

引照数字はそれぞれ、1 は下部体、2 は上部体、3 及び 4 は開放端部、5 は側面縫目、6 及び 8 は側壁部、7 は底部、9 は上壁、10 は注ぎ口、11 はアルミ質、12 a, b は塗膜、13 は接着剤、14 はアルミ素材切断端線、15 は被覆層を示す。

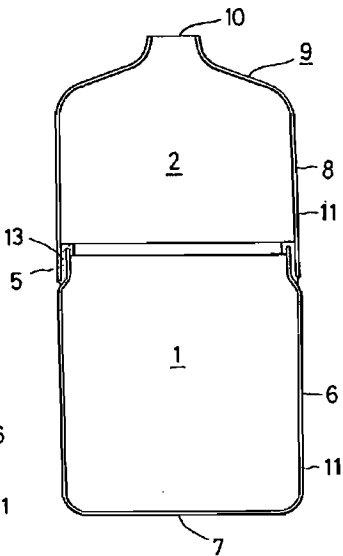
特許出願人 岸 本 昭

代理人 弁理士 鈴木 郁 男

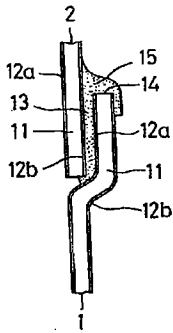
第 1 図



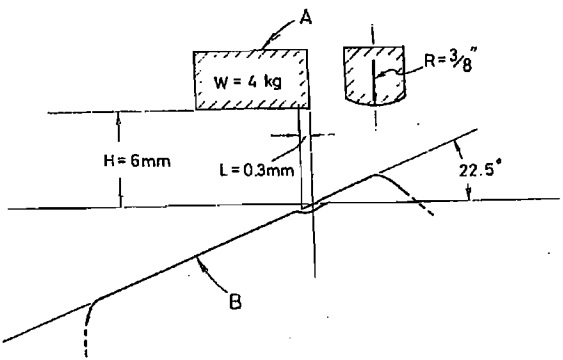
第 2 図



第 3 図



第 4 図



手続補正書（自発）

昭和58年6月23日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

特願昭57-203553号

2. 発明の名称

塗膜密着性に優れた繊維

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県横浜市金沢区釜利谷町4439
氏名 香地 本 昭

4. 代理人 〒105

住所 東京都港区愛宕上丁目6番7号
氏名 愛宕山弁護士ビル 鈴木 郁 男
(6718) 電話 (436) 3527



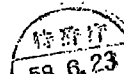
5. 補正命令の日付

なし

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容



- (1) 明細書第2頁下から3行に「塗着性」とあるを、『密着性』と訂正する。
- (2) 全第19頁9行に「19,000」とあるを、『9,000』と訂正する。
- (3) 全第28頁6行に「5.5mm巾」とあるを、『5.5mm巾』と訂正する。

以上